

УДК 665.765-404.921.892.27:661.184.23

О.В. Волнянська, Н.М. Лех, Ю.В. Толстенко, В.І. Ткач

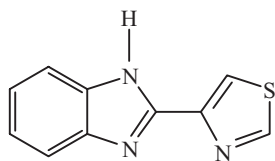
ВИЗНАЧЕННЯ ХАРЧОВОЇ ДОБАВКИ Е-233 (ТІАБЕНДАЗОЛ) МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ 12-МОЛІБДОФОСФАТНОЮ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТОЮ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ
Севастопольський національний університет ядерної енергії і промисловості
ДП «Дніпростандартметрологія»

Розроблена методика кількісного визначення харчової добавки Е-233 (тіабендазол) методом амперометричного титрування з використанням аналітичного реагента – 12-молібдофосфатної гетерополікислоти. Методика відзначається простою, експресністю та достатньою чутливістю.

Тіабендазол – 2-(4-тіазоліл) бензimidазол; 2-(4-ті-азоліл)-1-бензimidазол відноситься до групи бензimidазолів. Є хелатуючим агентом, який формує стабільні комплекси з багатьма металами, включаючи залізо, але не зв'язує кальцій [1].

Структурна формула має наступний вигляд:



Емпірична формула: $C_{10}H_7N_3S$, молярна маса тіабендазолу: $M=201,3$ г/моль.

Синоніми: арботект, мертект, мінтезол, текто, тетусім, трезадерм.

Тіабендазол, як харчова добавка Е-233, відноситься до консервантів, які перешкоджають розвитку цвілі, захищаючи citrusові від пошкоджень. Е-233 може використовуватися як поверхневий консервант для оброблення овочів і фруктів, який покращує вид продуктів при довгому зберіженні або при транспортуванні. Допустимий залишковий вміст тіабендазолу складає від 3 до 6 мг на 1 кг фруктів. Плодова або овочева продукція обробляється емульсійним розчином тіабендазолу з концентрацією останнього в межах 0,10–0,45%. Частина залишку тіабендазолу в межах від 5 до 12% переходить з поверхні шкірки citrusових в їх м'якоть, а частина (7–14%) потрапляє на шкіру рук. Залишки тіабендазолу добре видаляються як в теплій, так і в холодній воді [2–6].

Основними методами визначення вмісту тіабендазолу в харчовій продукції є хроматографічні методи [7]. Недоліками цих методів є складність

та тривалість етапів пробопідготовки, що збільшує час виконання аналізу, використання токсичних та летких речовин, висока вартість обладнання, а також неможливість використання даних методів для аналізу в звичайних лабораторних умовах. Тому актуальною аналітичною проблемою є розробка нових альтернативних методик визначення вмісту тіабендазолу в харчовій продукції, які відзначаються необхідними аналітичними та метрологічними параметрами, експресністю та простотою обладнання. Вирішення перелічених проблем можливе при використанні електрохімічних методів аналізу (пряма потенціометрія, потенціометричне та амперметричне титрування), які мають достатню чутливість, селективність, експресність поряд з відносно простою апаратурою.

Матеріали досліджень

В даній роботі були використані наступні хімічні реактиви:

1. МФК (12-молібдофосфатна кислота) $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$, марки «ч.д.а.»;

Для приготування 100,0 мл розчину МФК концентрацією $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л наважку МФК масою 1,1470 г розчиняли в дистильованій воді в колбі на 100,0 мл. Розчин нагрівали на водяній бані до повного розчинення наважки.

2. Тіабендазол ($C_{10}H_7N_3S$) – субстанція.

Результати дослідження та їх обговорення

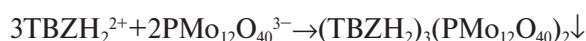
В даній роботі здійснено кількісне визначення вмісту тіабендазолу в субстанції методом амперометричного титрування. Значно полегшує вирішення цієї задачі використання як аналітичних реагентів гетерополіаніонів (ГПА) структури Кеггіна [3,4], які мають унікальні властивості (сталій склад, іонообмінна та окисно-відновна здатність), можуть утворювати стійкі асоціати з орга-

нічними нітрогеновмісними катіонами, для яких характерна мала розчинність у воді і значна – в органічних розчинниках.

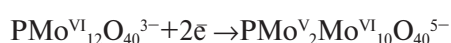
Досліджена взаємодія органічного катіону тіабендазолу (ТВЗН₂²⁺) – харчової добавки Е-233 з гетерополікислотами 12-молібдофосфатною та 12-вольфрамофосфатною кислотою.

Для визначення складу асоціатів, які утворюються, співвідношення реагуючих компонентів, а також для встановлення значень іонних добуток розчинності асоціатів був використаний метод амперометричного титрування з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення ГПА структури Кеггіна [3,4].

В якості оптимального аналітичного реагенту на тіабендазол обрано 12-молібдофосфатну гетерополікислоту (МФК) Н₃РМо₁₂О₄₀×26Н₂О, гетерополіаніон якої взаємодіє з органічним катіоном тіабендазолу в співвідношенні [ТВЗН₂²⁺]:[РМо₁₂О₄₀³⁻]=3:2. Реакція взаємодії між гетерополіаніоном РМо₁₂О₄₀³⁻ і ТВЗ протікає стехіометрично у водному розчині при рН 4,0:



При вольтамперометричному вивченні електрохімічної поведінки органічного катіона ТВЗН₂²⁺ виявилось, що при катодній поляризації в інтервалі від +0,5В до –0,5В він є неелектроактивною хімічною сполукою. В тих же умовах гетерополіаніон 12-молібдофосфатної кислоти при використанні в якості фоновому електроліту 0,1 М розчину натрій сульфату дає чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену [4]:



Виходячи з того, що між речовиною, яка визначається, і титрантом протікає реакція з утворенням малорозчинної сполуки, а титрант є електроактивною речовиною, можливе амперометричне титрування тіабендазолу з водним розчином ГПК з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення гетерополіаніона.

Важливою константою іонних асоціатів, яка характеризує їх розчинність і поведінку в розчині, є добуток розчинності (ДР). За результатами амперометричного титрування були розраховані умовні добутки розчинності отриманих сполук.

Значення рівноважної концентрації гетерополікислоти для розрахунку ДР знаходили з рівняння $I_{\text{тп}} = KC$; константу $K = \text{tg}\alpha$ обчислювали за градувальним графіком для визначення концентрації МФК (рис. 1), а $I_{\text{тп}}$ – за кривими амперометричного титрування (рис. 2).

Результати визначення іонного добутку асоціату органічного катіона тіабендазолу з ГПА структури Кеггіна методом амперометричного титрування наведені в табл. 1.

Значення ДР отриманого малорозчинного асоціату досить низька, тому він задовольняє одній з основних вимог до ЕАР (мала розчинність у воді). Низька розчинність ЕАР, які входять до складу мембрани в ІСЕ, визначає їх достатньо високу чутливість і селективність, а також збільшення часу “життя” мембрани ІСЕ, бо ця речовина через свою низьку розчинність в воді важче вимивається із фази мембрани.

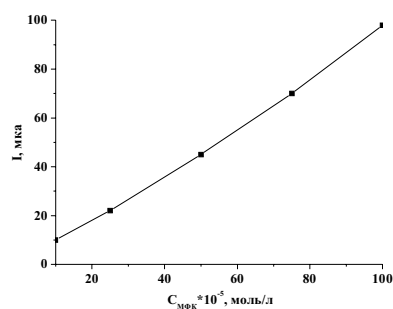


Рис. 1. Градувальний графік для амперметричного визначення: концентрації МФК, фон – 0,1 М розчин натрій сульфату

Таблиця 1
Значення ДР асоціату органічного катіона тіабендазолу з ГПА структури Кеггіна

Асоціат	Іонний добуток
(ТВЗН ₂) ₃ (РМо ₁₂ О ₄₀) ₂	9,65 · 10 ⁻²⁵
(ТВЗН ₂) ₃ (РW ₁₂ О ₄₀) ₂	4,30 · 10 ⁻²⁸

Методика амперометричного визначення тіабендазолу в субстанції харчової добавки

Зворотне амперометричне титрування тіабендазолу виконують з використанням електрохімічної комірки, яка складається з досліджуваного розчину та системи електродів: індикаторного – торцевого графітового електрода та електрода порівняння – насиченого й каломельного напівелемента. Для приготування розчину титранту 5,0 · 10⁻³ моль/л наважку 0,0503–0,0550 г чистої субстанції ТВЗ розчиняють у невеликій кількості води та доводять рН отриманого розчину до 4,0 розчином NaOH, переносять в мірну колбу, розводять водою до 50 мл. Визначення ТВЗ методом зворотнього амперметричного титрування виконують наступним чином: 2 мл 5,0 · 10⁻³ моль/л водного розчину 12-молібдофосфатної кислоти вносять у електрохімічну комірку, додають в якості фоновому електроліту 2 мл 0,1 М розчину Na₂SO₄. На електроди накладають напругу 0,2 В та через 2 хв фіксують величину “нульового” струму. Титрують попередньо приготуваним 5,0 · 10⁻³ М водним розчином ТВЗ порціями по 0,25 мл. Величину сили дифузійного струму фіксують через 30–35 с після додавання титранту. Амперометричне титрування закінчують після встановлення по-

стійного значення сили дифузійного струму та визначають об'єм титранту, який був використаний на титрування, графічно по кривій титрування (рис. 2).

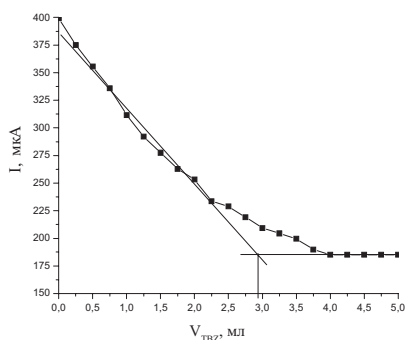


Рис. 2. Крива амперометричного титрування МФК розчином тіабендазолу: $C_{\text{МФК}}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $V_{\text{МФК}}=2,0$ мл; $C_{\text{ТВЗ}}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН 4,0

Розрахунок вмісту тіабендазолу виконували за формулою:

$$m_{\text{ТВЗ}} = \frac{C_{\text{МФК}} \cdot V_{\text{МФК}}}{1000} \cdot 1,5 \cdot M_{\text{ТВЗ}},$$

де $C_{\text{МФК}}$ – молярна концентрація молібдофосфатної ГПК; $V_{\text{ТВЗ}}$ – об'єм титранту, який був використаний на титрування, мл; M (тіабендазолу) – молярна маса тіабендазолу, яка дорівнює 201,3 г/моль, 1,5 – стехіометричний коефіцієнт реакції між взаємодією ГПА $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ з тіабендазолом.

Таким чином, розроблена експресна (10–12 хв), чутлива та проста методика визначення тіабендазолу в водних розчинах субстанції в межах $1,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л методом амперометричного титрування, яка характеризується доброю відтворюваністю результатів.

Результати визначення тіабендазолу методом амперометричного титрування при рН=4,0 надані в табл. 2

Отримані дані підтверджують правильність результатів визначення тіабендазолу в субстанції методом амперометричного титрування та відсутність систематичної помилки.

Таблиця 2
Метрологічні характеристики результатів визначення тіабендазолу методом амперометричного титрування при рН=4,0 (n=7, P=0,95)

Введено, мг	Знайдено, мг	Знайдено, %	Метрологічні характеристики
11,07	11,17	100,90	$\bar{X}=99,75$ $S^2=0,54$ $S_x=0,73$ $S_r=0,06$ $x \pm \Delta=99,75 \pm 0,68$
	11,17	100,90	
	11,17	100,90	
	10,97	99,09	
	10,94	98,80	
	10,92	98,60	
10,97	99,09		

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: Энциклопедия. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 688 с.
2. Сарафанова Л.А. Применение пищевых добавок. Технические рекомендации. – СПб.: ГИОРД, 1999. – 80 с.
3. Ткач В.И. Гетерополианионы структуры Кеггина – аналитические реагенты на азотсодержащие органические вещества: Дис...докт. хим. наук.: 02.00.02. – Днепропетровск: ДДУ, 1999. – 360 с.
4. Ткач В.И. Гетерополианионы как аналитичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. – Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. – 196 с.
5. Орещенко А.В. Берестень А.Ф. О пищевых добавках и продуктах питания // Пищевая промышленность. – 1996. – № 6. – 4 с.
6. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н. Пищевые добавки. – М.: Колос, Колос-Пресс, 2002. « 256 с.
7. HPLC imprinted-stationary phase prepared by precipitation polymerisation for the determination of thiabendazole in fruit / E. Turiel, J.L. Tadeo, P.A.G. Cormack, A. Martin-Esteban // Analyst. – 2005. – Vol.130. – № 12. – P.1601-1607.

Надійшла до редакції 22.11.2012